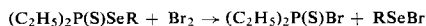
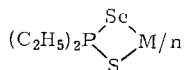


$(C_2H_5)_2P(S)Se-n-C_3H_7$, $K_p = 86-87^\circ C/0,06$ Torr, $n_D^{20} = 1,5738$. Für die vorgeschlagene Konstitution dieser Ester spricht, daß aus den Produkten ihrer Umsetzung mit 1 Mol Brom, die vermutlich primär nach



verläuft, das Diäthylphosphorthiobromid isoliert werden konnte.

(1b) bildet mit Metallen Innerkomplex-Nichteletrolyte des Typs



z. B. Bis(diäthylselenothiophosphinato)-zink(II), $F_p = 157^\circ C$, -cadmium(II), $F_p = 160^\circ C$; oliv-grünes -nickel(II), Zers. $> 142^\circ C$; grün-gelbes -blei(II), $F_p = 132^\circ C$; orangerotes Tris(diäthylselenothiophosphinato)-wismut(III), $F_p = 94^\circ C$. Die Zn- und Cd-Komplexe sind wie die entsprechenden Dialkyldithiophosphinato-Komplexe (4) dieser beiden Metalle in Benzol assoziiert [3]. Die bei den Verbindungen (4) beobachtete thermische und chemische Stabilität [3] wird von ihren selenhaltigen Analoga nicht erreicht.

Eingegangen am 13. April 1964 [Z 726]

[1] W. Kuchen, K. Strolenberg u. J. Metten, Chem. Ber. 96, 1733 (1963).

[2] Nach M. J. Kabachnik, T. A. Mastrukowa, A. E. Shipow u. T. A. Melentyeva, Tetrahedron 9, 10 (1960), liegt die analoge Säure $(C_2H_5)_2P(S)OH$ in wäßrig-alkoholischen Lösungen nahezu vollständig in der Thionoform vor. Die negative Ladung ist also erwartungsgemäß fast ausschließlich am elektronegativeren Atom fixiert.

[3] W. Kuchen u. J. Metten, Angew. Chem. 72, 584 (1960); W. Kuchen, J. Metten u. A. Judat, Chem. Ber., im Druck.

Die Kristallstruktur der Rubidium- und Caesium-hexachloro-, -bromo- und -jodo-rhenate(IV)

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Berthold und cand. chem. G. Jakobson

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

Alle Rubidium- und Cäsium-hexachloro-, -bromo- und -jodo-rhenate(IV) kristallisieren im „Antifluoritgitter“ des K_2PtCl_6 (Raumgruppe O_h^2-Fm3m). Die Gitterkonstanten (einschließlich der von uns für K_2ReCl_6 [1-3] und K_2ReBr_6 [2,4] gefundenen Werte) sind [5]:

M	M_2ReCl_6	M_2ReBr_6	M_2ReJ_6
K	$9,840 \pm 0,005 \text{ \AA}$	$10,382 \pm 0,005 \text{ \AA}$	—
Rb	$9,974 \pm 0,005$	$10,485 \pm 0,01$	$11,31 \pm 0,02$
Cs	$10,260 \pm 0,005$	$10,685 \pm 0,01$	$11,44 \pm 0,02$

Die Werte für K_2ReCl_6 und K_2ReBr_6 entstammen Film- und Zählrohrgoniometeraufnahmen. Die übrigen Werte wurden durch Auswertung asymmetrischer Pulverfilme (Kameradurchmesser 57,3 mm) gewonnen. Die Genauigkeit der Angaben ist durch die bei der Herstellung sowie beim Umkristallisieren leicht eintretende teilweise hydrolytische Zersetzung der schwerlöslichen Substanzen unter Einbau von Hydroxyl- oder Sauerstoff-Ionen ins Gitter begrenzt.

Die Präparate wurden durch Kochen von Re_2O_7 mit dem jeweils gewünschten Rb- oder Cs-Halogenid in konzentrierten Lösungen der entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren gewonnen. Nach dem Verkochen des bei der Reduktion des Rheniums freigesetzten Halogens wurde eingeeengt, das auskristallisierte Komplexsalz nach der Filtration durch Ex-

traktion von Alkalihalogenid (und Jod) befreit und aus der entsprechenden konzentrierten Halogenwasserstoffsäure umkristallisiert. Die Jodide konnten wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht umkristallisiert werden.

Rb_2ReCl_6 und Cs_2ReCl_6 sind wie K_2ReCl_6 grüngelb, Rb_2ReBr_6 und Cs_2ReBr_6 sind rot (etwas heller als das dunkelrote K_2ReBr_6). Rb_2ReJ_6 und Cs_2ReJ_6 sind wie K_2ReJ_6 tiefschwarz.

Eingegangen am 9. April 1964 [Z 719]

[1] B. Aminoff, Z. Kristallogr. A 94, 246 (1936); C. M. Nelson, G. E. Boyd u. Wm. T. Smith, J. Amer. chem. Soc. 76, 348 (1954).

[2] J. Dalziel, N. S. Gill, R. S. Nyholm u. R. D. Peacock, J. chem. Soc. (London) 1958, 4012.

[3] H. G. Smith u. G. E. Bacon, Rome Abstracts S 2.19, Supplement zu Acta crystallogr. 16 (1963).

[4] D. H. Templeton u. C. H. Dauben, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4492 (1951).

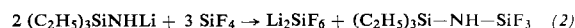
[5] Die Struktur von K_2ReJ_6 ist noch nicht bekannt; vgl. z. B. J. C. Morrow, J. phys. Chem. 60, 19 (1956).

Darstellung fluorhaltiger Si-N-Verbindungen über SiF_4 [1]

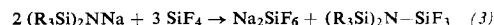
Von Prof. Dr. U. Wannagat und Dr. H. Bürger

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz (Österreich)

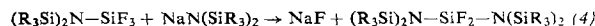
Während $SiCl_4$ (und analog auch höhere Siliciumhalogenide) mit (a) NH_3 , (b) RNH_2 , (c) Pyridin (= Py) oder (d) $(R_3Si)_2NH$ zu (a) $[Si(NH_2)_2]_x$, (b) Cl_3SiNHR , (c) $SiCl_4Py_2$, (d) $Cl_3SiNHSiR_3$ reagiert, bildet SiF_4 mit den gleichen Partnern nur die Addukte (a) $SiF_4(NH_3)_2$ (1), (b) $SiF_4(NH_2R)_2$ [2] und (c) SiF_4Py_2 . Mit $(R_3Si)_2NH$ setzt es sich bis $120^\circ C$ nicht um. Dagegen reagiert es mit silylsubstituierten Alkaliamiden ($R = CH_3$) bereits bei $-78^\circ C$ lebhaft:



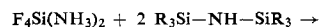
oder



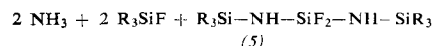
(3) reagiert bei Raumtemperatur weiter:



Im Gegensatz zum SiF_4 reagiert das feste, kristalline $F_4Si(NH_3)_2$ (1), die älteste bekannte Si-N-Verbindung [3], lebhaft bei $100^\circ C$ in Lösung oder Suspension mit Hexamethyldisilazan, im wesentlichen nach:



(1)



$F_4Si(NH_2R)_2$ an Stelle von (1) läßt daneben R_3SiNHR und $(R_3Si)_2NR$ entstehen; das NH_3 wird durch $(R_3Si)_2NH$ anscheinend nicht nur aus seiner koordinativen Bindung an SiF_4 verdrängt.

Cyclosilazane $[-R_2Si-NH-]_3$ oder 4 werden beim Erhitzen in fein gemengtem Zustand mit $F_4Si(NH_3)_2$ in ein Gemisch linearer Silazane $F-[SiR_2-NH]_n-SiR_2F$ mit $n = 0, 1$ (6), 2 und 3 zerlegt. Weitere Produkte sind $[-F_2Si-NH-]_x$ und NH_3 . Das 1,3-Difluortetramethyldisilazan (6), $F-SiR_2-NH-SiR_2-F$,

Verb.	Siedepunkt [$^\circ C$ /Torr]	n_D^{20}	δ [*] [Hz]	J (H- ^{19}F) [Hz]
(2)	144/738	1,3876	-16,5	0,75
(3)	133/748	1,3760		
(4)	72-73/0,2	1,4511	-12,8	
(5)	175/740	1,4017	-5,1	0,9
(6)	118/745	1,3741	-10,2	5,8

[*] Chemische Verschiebung (low field) bei 60 MHz gegen Tetramethylsilan als Standard.